

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
COORDENAÇÃO DE PESQUISA

PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA –
PIBIC

Título do Projeto

**Estudo das propriedades dos sólidos cristalino via simulação
computacional baseados na DFT**

Título do Plano de Trabalho

**Estudo teórico-computacional das propriedades estruturais e eletrônicas
de sólidos cristalinos**

Ciências Exata e da Terra

Física

Física da Matéria Condensada

Relatório Final

Período da bolsa: de agosto 2019 a julho e 2020

Este projeto é desenvolvido com bolsa de iniciação científica

PIBIC/CNPq

Orientador: Adilmo Francisco de Lima

Autor: Felipe Melo dos Santos

SUMÁRIO

1. Introdução.....	3
2. Objetivos.....	4
3. Fundamentação teórica.....	4
3.1 Problema quântico de muitos corpos.....	4
3.2 Teoria do funcional da densidade.....	6
3.3 Funcionais de troca e correlação eletrônica.....	8
3.4 Funções de base.....	9
4. Resultados e discussão.....	10
4.1 Esquema geral de utilização do WIEN2k.....	10
4.2 Parâmetro de rede.....	11
4.3 Módulo de compressibilidade.....	12
4.4 Energia de <i>band gap</i>	13
4.4 Bandas de energia.....	14
4.5 Densidade de estados.....	16
5. Conclusões.....	18
6. Perspectivas.....	19
7. Outras atividades.....	19
8. Referências.....	19

1. Introdução

No início do século XX, com os interesses em compreender a estrutura da matéria, vários experimentos foram realizados, mas vários deles permaneceram sem explicação com base no conhecimento da época [1]. A busca por essas explicações causou o desenvolvimento da mecânica quântica. Um dos responsáveis pelo desenvolvimento da mecânica quântica foi Erwin Schrödinger que introduziu uma equação onde é possível calcular a forma das ondas de De Broglie. Com a equação de Schrödinger é possível também entender o átomo de hidrogênio ou átomos com apenas um elétron. Porém, com essa metodologia não foi possível estudar os átomos com mais de um elétron.

Para obter as propriedades dos átomos multieletrônicos, moléculas e sólidos foi necessário à procura de um método que pudesse solucionar a equação para um sistema constituído de muitos corpos, então foram estudados vários modelos e técnicas para a obtenção dessas propriedades [2].

Os modelos baseados nos funcionais da densidade eletrônica foram inicialmente propostos por Thomas e Fermi enquanto a mecânica quântica ainda estava em desenvolvimento [3]. Esses modelos foram estudados e estendidos por Dirac, para melhor expressar a energia do estado fundamental em termos de densidade eletrônica. Logo após vieram os métodos desenvolvidos por Hartree e Fock para o estudo de átomos e moléculas. Posteriormente, surgiu o formalismo da teoria do funcional da densidade com as publicações dos trabalhos de Hohenberg-Kohn-Sham [4, 5].

A teoria do funcional da densidade aliada aos métodos de cálculos de estrutura eletrônica e implementação em códigos computacionais tem contribuído de forma significativa no estudo de física do estado sólido [6]. É possível obter diversas propriedades fundamentais da matéria (propriedades estruturais, eletrônicas, de ligação, magnéticas, entre outras) com alto grau de confiabilidade. A obtenção desses bons resultados depende fortemente da escolha do funcional/potencial de troca e correlação eletrônica empregado na realização do cálculo.

Neste projeto de iniciação científica, foram escolhidos alguns materiais de propriedades estruturais e eletrônicas já estabelecidas na literatura para realizar a aplicação das metodologias de cálculos baseados na teoria do funcional da densidade.

2. Objetivos

O objetivo com esse trabalho é desenvolver habilidades no aluno nessa área de pesquisa para que no futuro ele possa empregar as referidas metodologias de cálculo para investigar novos materiais de interesse científico e tecnológico. Os sistemas investigados foram: (1) o composto metálico TiN, (2) o semicondutor GaAs e (3) o isolante NaCl. Todos eles têm estrutura cristalina cúbica, mas estruturas eletrônicas diferentes. Dessa forma, o estudante poderá avaliar de forma concreta como descrever materiais do ponto de vista microscópico quanto a suas propriedades de condução da eletricidade. Será utilizado nesse trabalho o código computacional WIEN2k cujo método de estrutura eletrônica implementado é o *full-potential linearized augmented plane wave* [7].

3. Fundamentação teórica

3.1 Problema quântico de muitos corpos

A equação de Schrödinger independente do tempo e não relativística para um sistema de muitos corpos interagentes, pode-se escrever [3]:

$$H\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (1)$$

Onde E_i são os autovalores do operador hamiltoniano H e Ψ_i são as funções de onda dos M núcleos e N elétrons que constituem o sistema de muito corpos. O hamiltoniano é o operador que representa a energia total e pode ser escrito em unidade atômicas da seguinte forma:

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_i^2 - \frac{1}{2}\sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \vec{\nabla}_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2)$$

ou

$$H = T_e + T_M + V_{eM} + V_{ee} + V_{MM} \quad (3)$$

Com M_A sendo a massa e Z_A o número atômico de um núcleo A . O primeiro e o segundo termo da equação representam a energia cinética dos N elétrons e dos M núcleos, respectivamente. O terceiro termo é a atração eletrostática entre N

elétrons e M núcleos, o quarto termo é a interação repulsiva elétron-elétron e o último termo representa a interação repulsiva núcleo-núcleo.

A função de onda contém todas as informações sobre o sistema e da maneira em que foi expressa na equação (1), possui dependências em coordenadas eletrônicas e nas coordenadas nucleares. Por não conhecer uma solução para a equação cujo hamiltoniano é da forma (2), é adotado sucessivas aproximações.

Uma primeira aproximação muito comum adotada é a conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer. Ela consiste em manter os núcleos fixos em relação ao movimento eletrônico. Dessa forma, o termo relativo à energia cinética nuclear será nulo. Essa aproximação é justificada usando o seguinte argumento: a massa do núcleo é bem maior que a massa dos elétrons a sua volta, assim, os núcleos devem possuir uma velocidade bem menor se comparada com a velocidade dos elétrons. Aplicando essa aproximação e considerando que o termo de interação entre os núcleos torna-se constante, pode-se reescrever a equação (3) da forma:

$$H_{elet} = T_e + V_{ee} + V_{ext} \quad (4)$$

A equação (4) constitui o hamiltoniano eletrônico cujas informações particulares de um sistema de muitos corpos estão contidas no termo V_{ext} . Uma consequência imediata na aproximação de Born-Oppenheimer é, portanto, o desacoplamento do movimento eletrônico em relação ao movimento nuclear. Mesmo com a aproximação de Born-Oppenheimer a solução exata da equação de Schrödinger não poderá ser obtida. Sendo necessários outros métodos que será citado posteriormente.

3.2 Teoria do funcional da densidade

A teoria do funcional da densidade está formalmente estabelecida pelos teoremas de Hohenberg e Kohn [4] e a formulação das equações de Kohn e Sham [5].

O primeiro teorema afirma que para qualquer sistema de partículas interagentes sujeito a um potencial externo, ele é determinado unicamente, exceto por uma constante, pela densidade do estado fundamental. O segundo teorema afirma que um funcional universal para a energia em termos da densidade pode ser definida, válido para qualquer potencial externo. Para qualquer potencial particular, a energia exata do estado fundamental do sistema é o mínimo global deste funcional. Portanto, a densidade que minimiza o

funcional da energia, é justamente a densidade exata do estado fundamental. Podemos escrever o funcional energia total como:

$$E[\rho] = \langle \Psi | T_e + V_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | V_{ext} | \Psi \rangle \quad (5)$$

ou

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int d^3r V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) \quad (6)$$

Onde $F_{HK}[\rho]$ é conhecido como funcional de Hohenberg-Kohn. Ele é universal e não depende do sistema particular em estudo. O segundo termo do lado direito da equação (5) foi re-escrito na equação (6) como uma integral que depende do sistema em particular.

Os teoremas de Hohenberg-Kohn não nos diz a forma do funcional energia total, somente afirma que ele existe. Assim, as contribuições de Kohn e Sham foram nesse quesito. Eles obtiveram uma maneira eficiente de resolver um problema quântico de muitos interagentes através de um conjunto de equações. Pelo segundo teorema e usando o princípio variacional, a energia total deve ser mínima no estado fundamental. Após algumas manipulações algébricas, pode-se definir um potencial efetivo da forma:

$$V_{ef}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \quad (7)$$

onde o primeiro termo é o potencial de Hartree, o segundo termo é o potencial de troca e correlação eletrônico e o terceiro termo é o potencial externo. Nesse formato, pode-se transformar o problema de muitos corpos interagentes em vários problemas de uma única partícula que sente o potencial efetivo das outras. Ou seja, passaremos a ter vários problemas do tipo:

$$H_{KS}\varphi_i^{KS}(\vec{r}) = E_i\varphi_i^{KS}(\vec{r}) \quad (8)$$

onde H_{KS} é hamiltoniano de Kohn-Sham (KS), os φ_i são os orbitais de Kohn-Sham e E_i são os autovalores Kohn-Sham. A densidade eletrônica do estado fundamental é obtida através de:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\varphi_i^{KS}(\vec{r})|^2 \quad (9)$$

A figura 5 ilustra uma maneira prática de resolver o problema envolvendo as equações de Kohn-Sham. Nessa metodologia, um problema de muitos corpos

é transformado em vários problemas de um único corpo sob a ação de um potencial efetivo. Com isso, constrói-se uma densidade eletrônica inicial, calcula-se o potencial efetivo, resolve a equação (8) e obtêm-se os autovalores e as autofunções. A partir da equação (9) calcula-se a nova densidade, e o processo é repetido de forma autoconsistente até que um critério de convergência pré-estabelecido seja atingido.

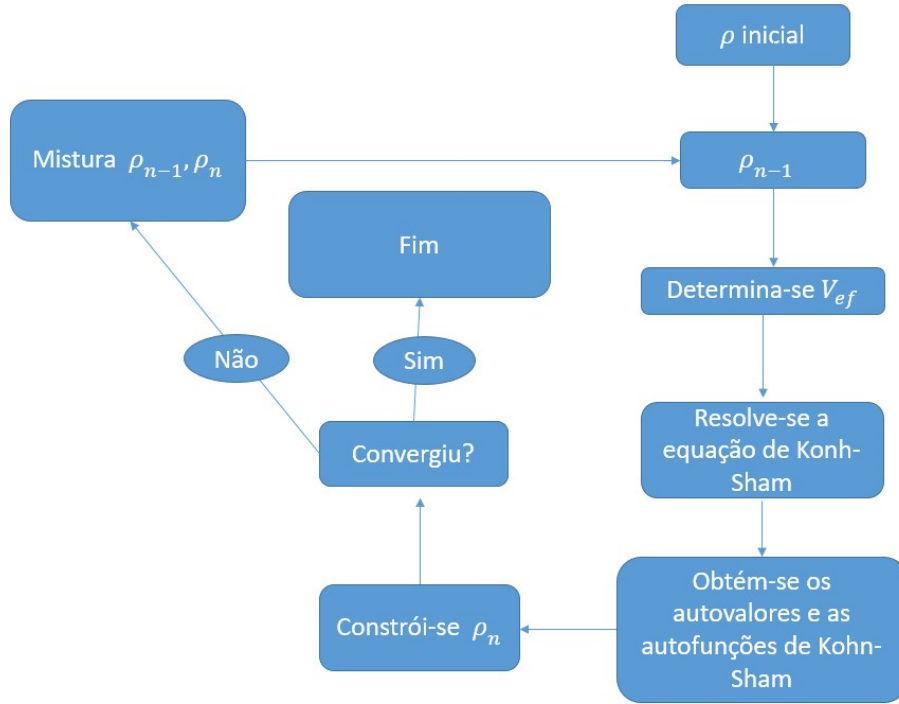


Figura 1. Esquema de Kohn-Sham para obtenção da densidade eletrônica do estado fundamental através de ciclos autoconsistentes.

3.3 Funcionais de troca e correlação eletrônica

Para resolver a equação de Kohn-Sham é preciso fazer uma aproximação para a energia de troca e correlação eletrônica. Muitas dessas aproximações vêm sendo desenvolvidas e entre elas podemos destacar os funcionais locais e não locais. Uma dessas aproximações é a da densidade local que considera que a densidade eletrônica varia lentamente em cada ponto do espaço, tendo, portanto, uma natureza local. Ela pode ser calculada para um gás homogêneo de elétrons com densidade dada pela expressão:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{hom}(\rho(\vec{r})) \quad (10)$$

A aproximação LDA (*Local Density Approximation*) é muito usada para sistemas onde se pressupõe uma interação de curto alcance devido ao seu caráter local. Porém, quando se trata de sistemas cuja densidade varia muito a LDA fornece resultados discrepantes em relação ao experimental para algumas propriedades moleculares e dos sólidos.

Por causa dos problemas apresentados pela LDA, foi criada a aproximação do gradiente generalizada (GGA, *generalized gradient approximation*). A aproximação GGA leva em conta o gradiente da densidade eletrônica em torno da vizinhança, tendo um caráter semi-local. A equação que expressa a forma geral para o funcional energia de troca e correlação na aproximação do gradiente generalizada é:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (11)$$

Essa aproximação possui vários tipos de parametrizações para o gradiente da densidade e dois bastante usados foram propostos por Perdew, Burke e Ernzerhof, Wu e Cohen e a mais recente de Perdew, Burke e Ernzerhof para sólidos [8].

Uma metodologia alternativa a LDA (ou GGA) é o potencial de troca modificado de Becke-Johnson (mBJ) [9]. Na prática, ele é usado com uma contribuição da LDA (ou GGA) para o termo da correlação eletrônica. É importante frisar que o potencial de troca mBJ é apenas um potencial e não um funcional. Dessa maneira, não se pode otimizar parâmetros de rede e realizar relaxação de posições atômicas utilizando esse tipo de metodologia. Ela vem mostrando bons resultados para estudar a estrutura eletrônica e magnética de semicondutores e isolantes.

3.4 Funções de bases

Para resolver as equações de Kohn-Shan é necessário escolher funções de base para a solução do problema de autovalores que faz parte de uma das etapas dos ciclos autoconsistente. As mais comuns são denominadas de *Plane Waves* (PW), *Augmented Plane Waves* (APW), *Linear Augmented Plane Waves* (LAPW) e *Linear Muffin-tin Orbital* (LMTO) [3].

Pelo procedimento descrito acima, é necessário expandir os orbitais de Kohn-Sham em uma função de base apropriada para determinar os coeficientes da expansão, isto é:

$$\varphi_i^{KS}(\vec{r}) = \sum_{p=1}^p c_{ip} \varphi_p^b(\vec{r}) \quad (12)$$

Quanto maior for o número de termos na expansão da função de base melhor será sua representação e maior será o tempo computacional para a solução do problema. A função de base do tipo APW foi idealizada por Slater. Cujas expansões dos autoestados em termos das funções de base possuem duas diferentes representações em diferentes regiões do espaço cristalino. Uma dessas regiões é conhecida como espaço das esferas *muffin-tin*. A escolha de diferentes funções em regiões distintas do espaço cristalino no método APW é justificada baseando-se no fato de que próximo ao núcleo atômico a densidade eletrônica e o potencial cristalino sofrem grandes oscilações, não sendo possível, dessa forma, tratar na prática as funções como sendo do tipo ondas planas. Dessa forma, as funções de base são descritas em termos de ondas planas na região entre as esferas atômicas e combinação de harmônicos esféricos vezes a solução da parte radial da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio na região dentro das esferas *muffin-tin*. Matematicamente, a função de base do tipo APW é expressa por:

$$\varphi(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(\vec{r}, E) Y_l^m(\vec{r}) \end{cases} \quad (13)$$

Onde V é o volume da célula unitária, $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ são coeficientes a serem determinados, \vec{k} é o vetor de onda do espaço recíproco, \vec{K} é o vetor de translação da rede recíproca e E é a energia.

Nesse tipo de função de base é obtida uma dependência na energia. Problemas com autovalores não lineares que precisam ser resolvidos para cada valor k torna a solução um problema custoso do ponto de vista computacional.

Para resolver esse problema, Andersen propôs a base do tipo LAPW. Nela, as funções de base dependem de uma dada energia de linearização. Essa linearização pode ser obtida expandida em uma série de Taylor em torno de uma energia de referência o termo associado à solução da parte radial da equação de Schrödinger, isto é:

$$u_l^\alpha(\vec{r}, E) = u_l^\alpha(\vec{r}, E_0) + (E - E_0) \left(\frac{\partial u_l^\alpha(\vec{r}, E)}{\partial E} \right) \Big|_{E=E_0} + \vartheta (E - E_0)^2 \quad (14)$$

Nessa expansão, considera-se como uma boa energia de referência, aquela que está próxima do centro da banda de energia de um dado orbital

atômico. De forma semelhante ao método APW, podemos escrever as funções de base no método LAPW como:

$$\varphi(\vec{r}) = \left\{ \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} \right. \\ \left. \sum_{l,m} \left(A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_l^{\alpha}(\vec{r}', E_l^{\alpha}) + B_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_l^{\alpha}(\vec{r}', E_l^{\alpha}) Y_l^m(\vec{r}') \right) \right\} \quad (15)$$

4. Resultados e discussões

4.1 Esquema geral de utilização do WIEN2k

O código computacional denominado de WIEN2k consiste num grande conjunto de programas individuais (na sua maioria escrito em Fortran 90), que estão ligados entre si através de scripts tcsh-shell que representam um determinado fluxo de trabalho. Com esta estrutura modular o WIEN2k é muito flexível e pode ser executado usando programas dedicados a uma tarefa específica.

A primeira tarefa de cada cálculo consiste em definir alguns dados de entrada para criar o arquivo de entrada denominado de *struct*. Nele, define-se o tipo de rede cristalina, os parâmetros da rede, os átomos do composto e as suas posições. Define-se também o raio das esferas *muffi-tin* de cada átomo da rede. Para os nossos cálculos, ver dados da Tabela 1. O próximo passo seria verificar a simetria da nova estrutura gerada, definir os estados eletrônicos de valência e caroço (ver Tabela 1 para a definição em cada átomo), escolher o funcional de troca e correlação eletrônica e divisão de pontos k na zona de Brillouin (10 x 10 x 10 em todos os cálculos realizados).

Após a montagem dos arquivos de entrada e preparada a densidade carga inicial, executa-se o ciclo autoconsistente. Ele consiste em um fluxo de trabalho complexo que utiliza vários programas diferentes. Os principais passos são: (1) lapw0 que calcula o potencial colombiano e de troca e correlação a partir da densidade de carga inicial, (2) lapw1 que calcula os valores próprios de valência e semi-caroço em todos os k-pontos solicitados, (3) lapw2 que calcula a valência da densidade dos elétrons, (4) lcore que calcula os autovalores do caroço e densidade eletrônica de caroço e o (5) mixer que adiciona as densidades de caroço e de valência e mistura a densidade total com as densidades das interações anteriores. Além disso, pode-se atualizar as posições atômicas de acordo com as forças calculadas e também as matrizes de densidade ou potenciais orbitais quando são utilizados métodos híbridos DFT+U ou on-site.

Após a convergência dos cálculos, ou seja, concluídos os sucessivos ciclos autoconsistentes em que são atribuídos critérios de convergência em energia total e em densidade de carga, pode-se partir para o cálculo das propriedades fundamentais dos sistemas em estudo. Para o cálculo de determinada propriedade, programas adicionais deverão ser executados, bem como a preparação de novos dados de entrada.

Tabela 1: Escolha dos raios das esferas muffi-tin (RMT) e os estados de valência para cada átomo dos compostos estudados

Átomo	RMT(u.a.)	Estados de Valência
Ti	2.080	$3s^2, 3p^6, 3d^2, 4s^2$
N	1.790	$2s^2, 2p^3$
As	2.230	$3d^{10}, 4s^2, 4p^3$
Ga	2.230	$3d^{10}, 4s^2, 4p^1$
Na	2.500	$2s^2, 2p^6, 3s^1$
Cl	2.500	$3s^2, 3p^5$

4.2 Parâmetro de rede

Na Tabela 2 são apresentados os resultados do cálculo do parâmetro de rede (a) da célula unitária dos três compostos estudados (TiN, GaAs e NaCl). Todos eles apresentam uma rede cúbica, portanto $a = b = c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Os resultados foram obtidos com diferentes aproximações para o funcional de troca e correlação eletrônica (LDA e GGA). Analisando a Tabela 2 é possível verificar que os cálculos dos parâmetros de rede foram mais eficientemente calculados utilizando a aproximação do funcional de troca e correlação eletrônica GGA, pois apresenta um erro percentual menor comparado ao LDA. É interessante observar que o cálculo do composto TiN proporcionou um erro percentual bem maior do que no cálculo dos outros compostos e pode estar relacionado a escolha do parâmetro de rede experimental que é tomado como referência para o cálculo da diferença. Uma investigação mais detalhada de outros valores experimentais do parâmetro de rede do TiN deve ser realizada.

Tabela 2: Parâmetro de rede (a) das células unitárias dos compostos TiN, GaAs e NaCl calculados com diferentes aproximações para os funcionais de troca e correlação eletrônica (LDA e GGA).

	a (Å)	Erro (%)
TiN		

GaAs	LDA	4.186	-4.86
	GGA	4.217	-4.15
	Exp. ^a	4.238	
NaCl	LDA	5.608	-0,80
	GGA	5.661	+0.14
	Exp. ^b	5.653	
	LDA	5.479	-2.83
	GGA	5.616	-0,40
	Exp. ^c	5.639	

^aRef. [10]

^bRef. [11]

^cRef. [12]

4.3 Módulo de compressibilidade

A Tabela 3 mostra o resultado para o cálculo dos módulos de compressibilidade (B) dos três compostos estudados. Os resultados foram obtidos com diferentes aproximações para o funcional de troca e correlação eletrônica (LDA e GGA). O módulo de compressibilidade ou *bulk modulus* corresponde a propriedade elástica volumétrica do material, ou seja, a tendência que o material possui em se deformar em todas as direções quando uniformemente carregado. Ele pode ser definido como a razão entre a tensão volumétrica e a deformação volumétrica, ou seja:

$$B = -V \frac{\partial P}{\partial V} \quad (16)$$

Verifica-se a partir dos dados da Tabela 3 que os três materiais podem ser comprimidos, sendo a ordem de maior compressibilidade dada por: TiN > AsGa > NaCl. Esse comportamento é observado tanto experimentalmente como através dos nossos cálculos. Nota-se que o potencial de troca e correlação GGA descreve melhor o módulo de compressibilidade do TiN e do NaCl, mas no caso do AsGa é o LDA que produz um resultado em melhor concordância com o experimental, mas a diferença percentual não muito significativa quando compara-se as diferenças dos erros percentuais dos outros dois casos. Por exemplo, no caso do NaCl o erro chegou a 37,5 %. Dessa forma, de modo geral, a aproximação GGA descreve melhor a propriedade de módulo de compressibilidade do que a aproximação LDA. Não foi encontrado valores experimentais para B_p.

Tabela 3: Módulo de compressibilidade (B) e sua primeira derivada (B_p) calculados com diferentes aproximações para o funcional de troca e correlação eletrônica (LDA e GGA).

B(GPa)	Erro (%)	B _p
--------	----------	----------------

TiN	LDA	331	14,9	7,11
	GGA	293	1,7	7,14
	Exp. ^a	288		-
GaAs	LDA	80	6,6	8,16
	GGA	69	-8,0	7,42
	Exp. ^b	75		
NaCl	LDA	33	37,5	5,97
	GGA	26	8,3	6,09
	Exp. ^a	24		5,40

^aRef. [10]

^bRef. [13]

^cRef. [7]

4.4 Energia de *band gap*

Os valores calculados das energias de *band gap* do NaCl e do GaAs utilizando as aproximações LDA, GGA e do potencial modificado de Becke e Johnson (mBJ) são apresentados na Tabela 4 juntamente com os valores experimentais encontrados na literatura. Usando-se as aproximações GGA e LDA, verificam-se valores da energia de *band gap* é muito abaixo dos valores que se observam experimentalmente. Verifica-se que utilizando o GGA, a energia de *band gap* é um pouco melhor em relação ao cálculo com LDA. A subestimação da energia de *band gap* de isolante e semicondutores é um problema já bem conhecido na literatura das aproximações dos funcionais de troca e correlação eletrônica LDA e GGA. Diferentemente dos valores calculados para os parâmetros de rede e do módulo de compressibilidade, o erro associado à energia de *band gap* é bastante significativa e se faz necessário adotar outras aproximações para a obtenção adequada dessa propriedade. Por conta disso, foi realizado o cálculo empregado o potencial mBJ, o qual traz resultados com excelente concordância quando comparado com o experimental. Portanto, com a aproximação mBJ pode-se obter a energia de *gap* de materiais semicondutores e isolantes em excelentes concordâncias com resultados experimentais. Porém, como foi dito na seção anterior, essa aproximação não é um funcional da energia e não se aplica para a determinação de propriedades com parâmetros de rede e módulo de compressibilidade.

Tabela 4: Energia de *band gap* (em eV) do GaAs e NaCl obtidas a partir de cálculos usando diferentes aproximações para o funcional/potencial energia de troca e correlação eletrônica (LDA, GGA e mBJ).

	GaAs	NaCl
LDA	0,280	4,700

GGA	0,441	4,953
mBJ	1,642	8,466
Exp ^a	1,52	8,600

^aRef. [9]

4.5 Bandas de energia

A Figura 2 mostra as estruturas de bandas eletrônicas calculadas ao longo de caminhos de alta simetria na primeira zona de Brillouin dos materiais TiN, NaCl e AsGa. A figura do NaCl e GaAs foram obtidas a partir de cálculos utilizando a aproximação mBJ, enquanto que a figura do TiN foi resultado do cálculo utilizado a aproximação GGA. O TiN é composto metálico que não se faz necessário correções de energia de band gap que é um dos principais efeitos da aproximação mBJ. A divisão entre estados ocupados e desocupados é feita no ponto 0 eV, conhecido como energia de Fermi. Assim é possível fazer uma análise dos estados ocupados e desocupados do material

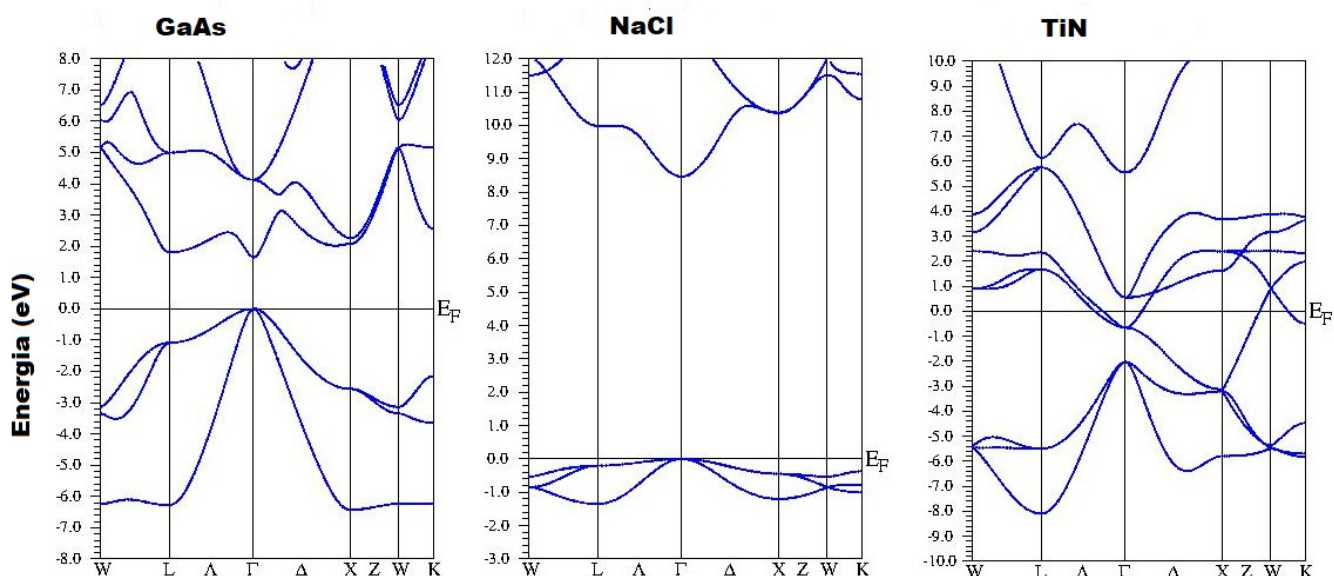


Figura 2: Estrutura de bandas eletrônicas ao longo dos pontos de alta simetria da zona de Brillouin.

Observa-se que na figura da estrutura de bandas do NaCl que existe um *gap* entre estados ocupados e desocupados, com intervalo de 8,46 eV. Esse resultado pode ser comparado com o valor experimental de 8,6 eV. No material, é possível ver que ele tem caráter de isolante devido a seu alto valor de energia de *band gap*. Nesse sistema, elétrons não podem ser excitados termicamente

da banda de valência (estados ocupados) para a banda de condução (estados desocupados). A condução de elétrons só ocorre com aplicação de intensos campos elétricos.

O GaAs possui uma energia de gap bem menor ao ser comparada com o NaCl, podendo defini-lo como um material semiconductor. No GaAs o valor do cálculo da energia de *band gap* foi de 1,642 eV que esta muito próximo do valor experimental de 1,52 eV.

Analisando o TiN é visível que não possui uma energia de *band gap* em sua estrutura de bandas. Conclui-se, que esse material é um bom condutor elétrico. Nesse caso, os elétrons podem facilmente circular entre estados ocupado e desocupado, pois excitações termicas são suficientes para realizar transições eletrônicas nesse material. Os semicondutores possuem a condutividade elétrica sensível a condições ambientes e isso os favorecem a varias aplicações e possuem uma grande importancia na construção de componentes eletrônicos.

4.6 Densidade de estados

Utilizando o potencial de troca e correlação mBJ foram calculados as densidades de estados do NaCl e do GaAs. A aproximação mBJ foi utilizada, pois para estes materiais ela é a que melhor descreve sua estrutura eletrônica. No caso do TiN, sendo um material metálico, sua estrutura eletrônica é bem descrita usando a aproximação GGA. Em geral, as características da densidade de estados calculadas com os funcionais LDA e GGA não diferem muito, em especial no que diz respeito à determinação do caráter predominante das bandas de energia.

Na Figura 3 está apresentado a densidade de estados total (TDOS) do NaCl e densidade de estado parcial (PDOS) por orbital de cada um dos átomos do composto. Assim como no caso da estrutura de bandas, o zero da energia representa o nível de Fermi, E_F . Analisando a Figura 3 é possível determinar a predominância atômica e orbital em cada bloco de estados de energia no intervalo apresentado e dessa forma pode-se avaliar quais estados eletrônicos participam ativamente das ligações químicas dos materiais e podem ter influência nas suas propriedades macroscópicas. A região abaixo do nível de Fermi compreendida entre -2 a 0 eV é formada por orbitais do tipo “p” do átomo de Cl, enquanto que a banda de condução com intervalo de energia entre 8 a 14 eV é formado por orbitais do tipo “s” do átomo de Na, no início, e pelo orbital “p” do átomo de Na, no final do intervalo.

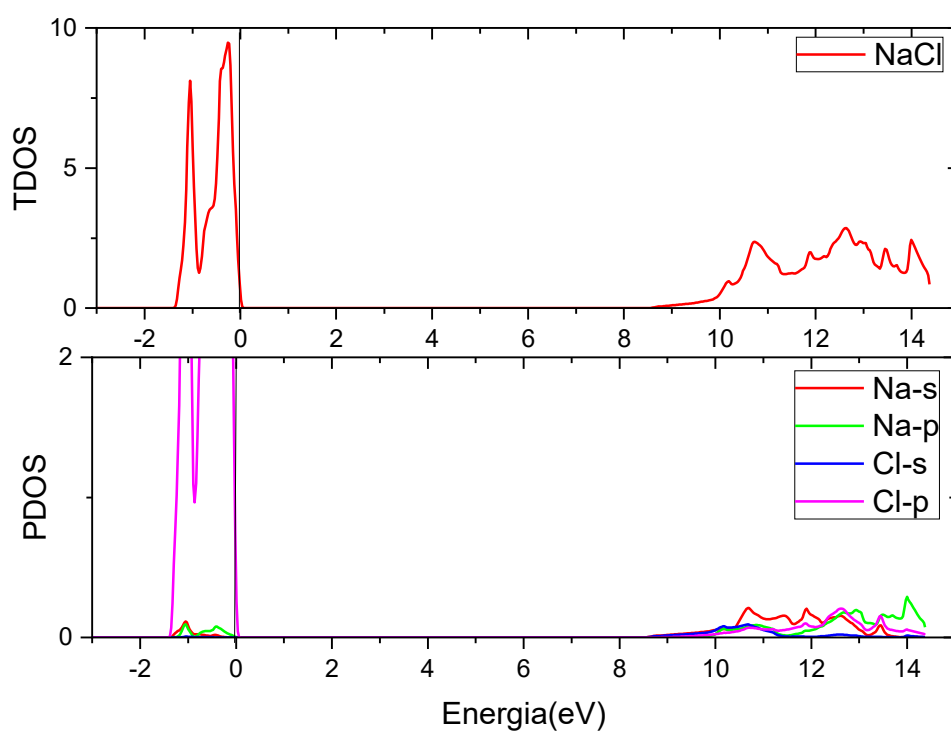


Figura 3: Densidades de estados total (TDOS) e parcial (PDOS) do NaCl.

A Figura 4 mostra a TDOS e PDOS do TiN. O estudo de caráter atômico e orbital da Figura 4 mostra blocos de energia abaixo do nível de Fermi, no intervalo de energia de -8 a -3 eV, relacionados aos orbitais “p” do átomo de N e entre -2 e 6 eV, há uma predominância do orbital “d” do átomo de Ti. Logo se verifica que acima do nível de Fermi há uma maior influência do átomo de Ti.

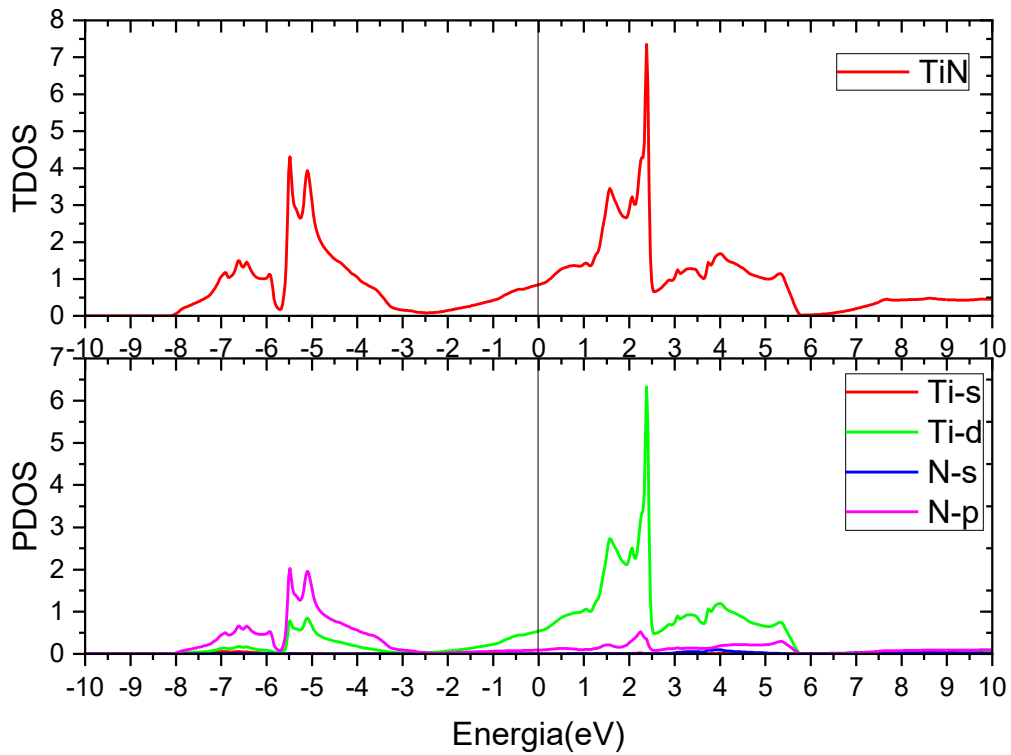


Figura 4: Densidades de estados total (TDOS) e parcial (PDOS) do TiN.

Na Figura 5 mostra a TDOS e PDOS do GaAs. As bandas referentes aos estados de valência e condução foram determinadas em um intervalo de energia de -8 a 8 eV. Verifica-se que predominam os orbitais “s” do átomo de As no intervalo entre -7 a -4 eV e os orbitais “p” do átomo de Ga no intervalo de -4 a 0 eV. Na banda de condução predomina o orbital “s” do átomo de As, mas com uma grande contribuição do orbital “p” do átomo de Ga. No intervalo de 2 a 4 eV, e após esse intervalo ocorre uma sobreposição dos orbitais “p” dos átomos de As e Ga.

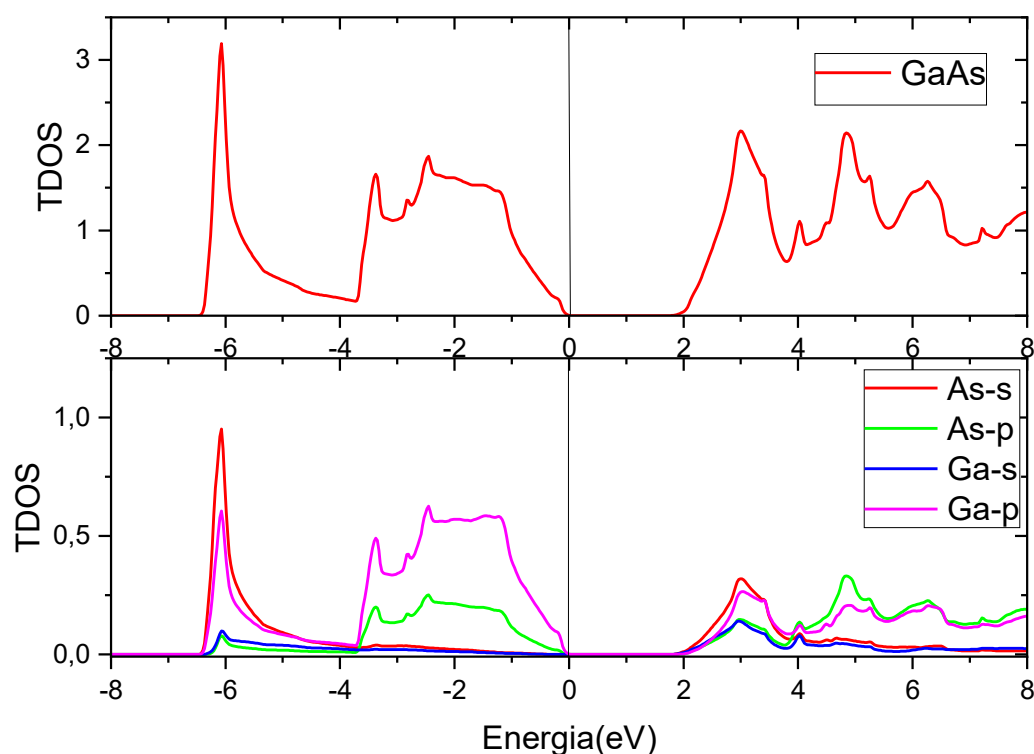


Figura 5: Densidades de estado total (TDOS) e parcial (PDOS) do GaAs.

5. Conclusões

Utilizando métodos de cálculo de estrutura eletrônica baseados na DFT, implementados no código computacional WIEN2k, estudou-se os parâmetros de rede, o módulo de compressibilidade, a estrutura de bandas e a densidade eletrônica de três materiais com propriedades eletrônicas distintas como o NaCl (isolante), o TiN (metálico) e o GaAs (semicondutor) empregando três diferentes funcionais/potenciais de troca e correlação eletrônica (LDA, GGA e mBJ).

O cálculo da estrutura de bandas revelou que a energia de *band gap* do NaCl é alta, caracterizando o material como isolante, o GaAs, no entanto, possui a energia de *band gap* menor ao do NaCl, identificando o GaAs como um material semicondutor. O TiN consiste em um composto metálico. Para que as energias de *band gap* dos cálculos concordassem com os resultados experimentais, foi necessário a utilização da aproximação denominada mBJ. Utilizando as aproximações LDA e GGA, a energia de *band gap* pode ser bastante subestimada em relação aos resultados experimentais.

Para as propriedades relacionadas com os parâmetros de rede e o módulo de compressibilidade dos materiais, verificou-se que o funcional de

troca e correlação que melhor descreveu os três sistemas foi aquele baseado na aproximação GGA. A predominância atômica e orbital dos compostos pode ser determinada a partir na análise da densidade de estados total e parcial.

6. Perspectivas

Após a finalização deste projeto será possível realizar o estudo de compostos mais complexos, assim aprimorando as habilidades adquiridas durante esse período de um ano de pesquisa. Pretende-se empregar outros potenciais/funcionais de troca e correlação eletrônica e investigar outras propriedades dos sólidos.

7. Outras atividades

Foi realizada a instalação e uso do *software* OriginPro, bastante empregado no meio científico para a produção e análise de gráficos. Esse *software* foi utilizado para a produção dos gráficos de densidade de estados desse relatório.

8. Referências

- [1] Eisberg, Robert. Resnick, Robert. Física quântica. Átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas. 1º edição. Elsevier. 1979.
- [2] Griffiths, David J. Mecânica quântica. 2º edição. São Paulo. Pearson Prentice Hall. 2011.
- [3] Sousa, Afrânio Manuel de. Estudo teórico e computacional do mecanismo da ferroeletricidade da manganita hexagonal multiferroica LuMnO₃. Aracaju. Edise. 2015.
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, Phys. Rev. 136 (1964) B864.
- [5] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, Phys. Rev. 140 (1965) A1133
- [6] P. Blaha , K. Schwarz , F. Tran , R. Laskowski , G. K. H. Madsen Laurence D. Marks, WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids, J. Chem. Phys. 152 (2020) 074101.

- [7] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, An Augmented Plane Waveslocal Orbital Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria, 2001.
- [8] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 136406.
- [9] F. Tran, P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.
- [10] M. Marlo, V. Milman, Density-functional study of bulk and surface properties of titanium nitride using different exchange-correlation functionals, Phy. Rev. B 62 (2000) 2899.
- [11] G. Ozolins, G. K. Averkieva, A. Ievins, N. A. Goryunova, An X-ray study of some A(III) B(V) compounds which display deviation from stoichiometry, Kristallografiya 7 (1962) 850.
- [12] M. E. Straumanis, A. Jevins, Die Gitterkonstanten des NaCl und des Steinsalzes, Zeitschrift fuer Physik 102 (1936) 353.
- [13] A. Garcia, C. Elsasser, J. Zhu, S. G. Louie, M. L. Cohen, Use of gradient-corrected functionals in total-energy calculations for solids, Phys. Rev. B 46 (1992) 9829.